

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

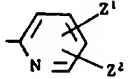
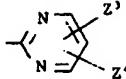
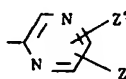
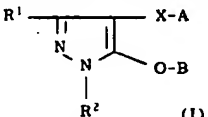
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

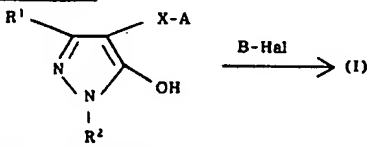
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

<p>91-219300/30 C02 NISC 24.10.89 NISSAN CHEM IND KK *JO 3141-276-A 24.10.89-JP-276598 (17.06.91) A01n-43/56 C07d-401/12 C07d-403/12 New subst. pyrazole derivs. - useful as phytopathogenic fungicide C91-095456</p>	<p>C(7-D8, 12-A2C)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(i)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(ii)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(iii)</p> </div> </div> <p>Z¹, Z² = H, halogen, alkyl, alkoxy, haloalkyl, nitro or cyano; Z³ - Z⁶ = H, halogen, alkyl or alkoxy; the cases where Z³ = Z⁴ = H, R¹ = R² = Me and X = S or O are excluded.</p> <p><u>USE</u> (i) are plant fungicides (claimed).</p>
<p>Subst. pyrazole derivs. of formula (I) are new</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <p>R¹ = H, alkyl, cycloalkyl, haloalkyl or phenyl; R² = alkyl or phenyl; X = S, SO, SO₂, O or -CH₂-; A = opt. subst. phenyl; B = gp. (i) - (iii);</p>	<p style="text-align: right;">J03141276-A*</p>

<p>PREPARATION</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>TYPICAL COMPOUNDS (I) is e.g. : 1,3-dimethyl-4-(4-chlorophenylthio)-5-(2-pyridyloxy) pyrazole (Ia); 1,3-dimethyl-4-(4-chlorophenylsulphonyl)-5-(2-pyridyloxy) pyrazole; or 1-methyl-4-(4-chlorophenylthio)-5-(2-pyrimidyloxy)pyrazole.</p> <p>EXAMPLE 1,3-Dimethyl-4-(4-chlorophenylthio)-5-hydroxypyrazole (2.5 g) and 2-bromopyridine (4.8 g) were heated at 140°C for 2.5 hrs. to obtain (Ia) as an oil Yield: 2.0 g. (11ppW9DAHDwgNO0/0).</p>	<p style="text-align: right;">J03141276-A</p>
---	---

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-141276

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月17日

C 07 D 401/12
A 01 N 43/56
C 07 D 403/12

B

7451-4C
8930-4H
7451-4C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 置換ピラゾール誘導体および農薬用殺菌剤

⑯ 特 願 平1-276598

⑰ 出 願 平1(1989)10月24日

⑱ 発 明 者 中 島 康 之 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 廣 原 洋 司 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 鈴 木 秀 雄 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 発 明 者 花 上 雅 美 埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470 日産化学工業株式会社生物科学研究所内

㉒ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
最終頁に続く

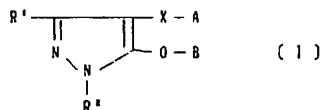
明 細 書

1. 発明の名称

置換ピラゾール誘導体および農薬用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(1):



(上記式中、

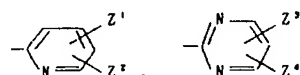
R¹ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基またはフェニル基を表し、

R² は、アルキル基またはフェニル基を表し、

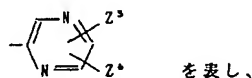
X は、硫黄原子、スルフィニル基、スルホニル基、酸素原子または -CH₂- 基を表し、

A は、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、

B は、



または



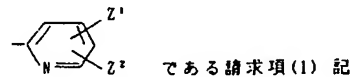
を表し、

Z¹ および Z² は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ニトロ基またはシアノ基を表し、

Z³、Z⁴、Z⁵ および Z⁶ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す。

但し、Z³ と Z⁴ が共に水素原子で且つ R¹ と R² が共にメチル基であり、X が硫黄原子もしくは酸素原子である場合は除く。) で表される置換ピラゾール誘導体。

(2) B が、



である請求項(1)記載の置換ピラゾール誘導体。

(3) 請求項(1)記載の置換ピラゾール誘導体の1

種または2種以上を有効成分として含有する農薬用殺菌剤。

特開平3-141276(2)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なピラゾール誘導体および該誘導体を有効成分として含有する農薬用殺菌剤に関する。

(従来の技術及び問題点)

これまで種々の殺菌剤が開発されてきているが、その効力や耐性菌の出現等で必ずしも満足すべきものとは言えない。

また特開平 1-125379 号公報には、ある種のピラゾール誘導体が殺菌活性を有することが記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

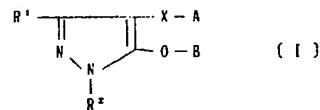
上記の公開公報に記載されている化合物においても、効力、残効性、薬害等の点で満足すべきものではなく、植物病害に対して更に有用な農薬用殺菌剤の開発が要望されている。

(以下、余白)

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、このような状況に鑑み、優れた殺菌活性を有する化合物を開発すべく種々検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示される置換ピラゾール誘導体が、優れた殺菌活性を有することを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式(1)



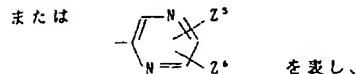
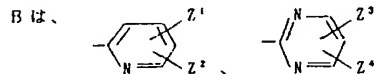
(上記式中、

R^1 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロアルキル基またはフェニル基を表し、

R^2 は、アルキル基またはフェニル基を表し、

X は、硫黄原子、スルフィニル基、スルホニル基、酸素原子または $-CH_2-$ 基を表し、

A は、無置換もしくは置換基を有するフェニル基を表し、



Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ニトロ基またはシアノ基を表し、

Z^3 、 Z^4 、 Z^5 および Z^6 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す。

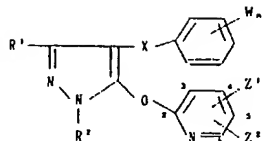
但し、 Z^3 と Z^4 が共に水素原子で且つ R^1 と R^2 が共にメチル基であり、X が硫黄原子もしくは酸素原子である場合は除く。)で表される置換ピラゾール誘導体および該誘導体を有効成分として含有する農薬用殺菌剤に関するものである。次に、一般式(1)で表される本発明化合物を第1表~第3表に示す。但し、本発明化合物はこれらのみに限定されるものではない。

化合物No. は、後の記載において参照される。

なお各表中の Ph はフェニル基を、i はイソを、t はターシャリを、c はシクロを示す。

(以下、余白)

第 1 表



で表される化合物において

化合物 No.	R ¹	R ²	X	W _n	Z ¹	Z ²
1	CH ₃	CH ₃	S	H	H	H
2	CH ₃	CH ₃	SO ₂	H	H	H
3	CH ₃	CH ₃	SO ₂	H	H	H
4	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	H
5	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
6	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
7	CH ₃	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
8	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-CH ₃	H	H
9	CH ₃	CH ₃	S	4-OCN ₂	H	H
10	CH ₃	CH ₃	S	4-C ₂ H ₅	H	H
11	CH ₃	CH ₃	S	4-Br	H	H
12	CH ₃	CH ₃	S	4-i-C ₃ H ₇	H	H
13	CH ₃	CH ₃	S	4-t-C ₄ H ₉	H	H
14	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-t-C ₄ H ₉	H	H
15	CH ₃	CH ₃	S	4-NO ₂	H	H

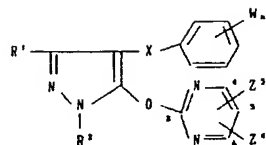
化合物 No.	R ¹	R ²	X	W _n	Z ¹	Z ²
51	H	C ₂ H ₅	O	4-Cl	H	H
52	H	i-C ₃ H ₇	S	H	H	H
53	H	i-C ₃ H ₇	S	4-Cl	H	H
54	H	i-C ₃ H ₇	SO ₂	4-Cl	H	H
55	H	i-C ₃ H ₇	SO ₂	4-Cl	H	H
56	H	i-C ₃ H ₇	S	4-CH ₃	H	H
57	H	i-C ₃ H ₇	S	4-OCN ₂	H	H
58	CH ₃	Ph	S	H	H	H
59	CH ₃	Ph	S	4-Cl	H	H
60	CH ₃	Ph	S	4-Cl	H	H
61	CH ₃	Ph	SO ₂	4-CH ₃	H	H
62	CH ₃	Ph	O	4-Cl	H	H
63	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	H
64	CH ₃	Ph	CH ₃	4-Cl	H	H
65	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	H	H
66	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	3-Cl	H
67	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	3-NO ₂	H
68	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	3-CN	H
69	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	5-Cl
70	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	3-Cl	5-CF ₃
71	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	5-NO ₂
72	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	6-CH ₃
73	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	6-OCN ₂
74	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	5-Br
75	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	5-CF ₃
76	c-C ₃ H ₅	CH ₃	S	4-Cl	H	H
77	c-C ₃ H ₅	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
78	c-C ₃ H ₅	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
79	c-C ₃ H ₅	CH ₃	S	4-OCN ₂	H	H
80	c-C ₃ H ₅	CH ₃	S	4-Cl	H	H
81	c-C ₃ H ₅	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
82	CF ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	H
83	CF ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
84	CF ₃	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
85	CF ₃	CH ₃	S	4-OCN ₂	H	H

化合物 No.	R ¹	R ²	X	W _n	Z ¹	Z ²
16	CH ₃	CH ₃	S	3-Cl, 4-Cl	H	H
17	CH ₃	CH ₃	S	2-CH ₃ , 4-CH ₃	H	H
18	CH ₃	CH ₃	S	2-Cl, 4-Cl, 5-Cl	H	H
19	CH ₃	CH ₃	S	2-Cl, 5-CH ₃	H	H
20	CH ₃	CH ₃	S	4-F	H	H
21	CH ₃	CH ₃	O	H	H	H
22	CH ₃	CH ₃	O	4-Cl	H	H
23	CH ₃	CH ₃	O	4-CH ₃	H	H
24	CH ₃	CH ₃	O	4-OCN ₂	H	H
25	H	CH ₃	S	4-Cl	H	H
26	H	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
27	H	CH ₃	S	H	H	H
28	H	CH ₃	O	H	H	H
29	H	CH ₃	O	4-Cl	H	H
30	Ph	CH ₃	S	H	H	H
31	Ph	CH ₃	S	4-Cl	H	H
32	Ph	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
33	Ph	CH ₃	O	H	H	H
34	Ph	CH ₃	O	4-Cl	H	H
35	C ₂ H ₅	CH ₃	S	H	H	H
36	C ₂ H ₅	CH ₃	S	4-Cl	H	H
37	C ₂ H ₅	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
38	C ₂ H ₅	CH ₃	O	4-Cl	H	H
39	i-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-Cl	H	H
40	i-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
41	i-C ₃ H ₇	CH ₃	O	4-Cl	H	H
42	t-C ₄ H ₉	CH ₃	S	H	H	H
43	t-C ₄ H ₉	CH ₃	S	4-Cl	H	H
44	t-C ₄ H ₉	CH ₃	O	4-Cl	H	H
45	H	C ₂ H ₅	S	H	H	H
46	H	C ₂ H ₅	S	4-Cl	H	H
47	H	C ₂ H ₅	SO ₂	4-Cl	H	H
48	H	C ₂ H ₅	SO ₂	4-Cl	H	H
49	H	C ₂ H ₅	S	4-CH ₃	H	H
50	H	C ₂ H ₅	S	4-OCN ₂	H	H

(以下、余白)

化合物 No.	R ¹	R ²	X	W _n	Z ¹	Z ²
86	CH ₃	CH ₃	S	2-CH ₃	H	H
87	CH ₃	CH ₃	S	3-CH ₃	H	H
88	CH ₃	CH ₃	S	2-OCN ₂	H	H
89	CH ₃	CH ₃	S	3-OCN ₂	H	H

第 2 表

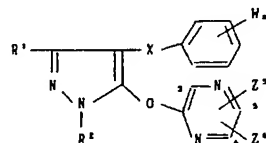


で表される化合物において

化合物 No.	R ¹	R ²	X	W _a	Z ¹	Z ²
9 0.	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	4-CH ₃	6-CH ₃
9 1	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	4-CH ₃	6-CH ₃
9 2	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	4-CH ₃	6-CH ₃
9 3	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	4-OCCH ₃	6-OCCH ₃
9 4	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	4-OCCH ₃	6-OCCH ₃
9 5	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	4-OCCH ₃	6-OCCH ₃
9 6	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	5-Cl	H
9 7	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	5-Br	H
9 8	CH ₃	CH ₃	S	4-CH ₃	5-Cl	H
9 9	CH ₃	CH ₃	S	4-OCCH ₃	5-Cl	H
1 0 0	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 0 1	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 0 2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	H	H
1 0 3	H	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 0 4	H	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H

化合物 No.	R ¹	R ²	X	W _a	Z ¹	Z ²
1 0 5	H	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 0 6	Ph	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 0 7	Ph	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 0 8	Ph	CH ₃	O	4-Cl	H	H
1 0 9	Ph	CH ₃	O	H	H	H
1 1 0	H	C ₂ H ₅	S	4-Cl	H	H
1 1 1	H	C ₂ H ₅	SO ₂	4-Cl	H	H
1 1 2	H	C ₂ H ₅	S	H	H	H
1 1 3	H	C ₂ H ₅	S	4-CH ₃	H	H
1 1 4	H	i-C ₃ H ₇	S	4-Cl	H	H
1 1 5	H	i-C ₃ H ₇	S	4-CH ₃	H	H
1 1 6	H	i-C ₃ H ₇	S	H	H	H
1 1 7	CH ₃	Ph	S	H	H	H
1 1 8	CH ₃	Ph	S	4-Cl	H	H
1 1 9	CH ₃	Ph	SO ₂	4-Cl	H	H
1 2 0	CH ₃	Ph	O	4-Cl	H	H
1 2 1	CH ₃	Ph	S	4-CH ₃	H	H
1 2 2	CH ₃	Ph	O	4-CH ₃	H	H
1 2 3	C ₂ H ₅	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 2 4	C ₂ H ₅	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 2 5	i-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 2 6	i-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 2 7	t-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 2 8	t-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 2 9	c-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 3 0	c-C ₃ H ₇	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 3 1	c-C ₃ H ₇	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 3 2	c-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 3 3	c-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 3 4	c-C ₃ H ₇	CH ₃	O	4-Cl	H	H
1 3 5	CF ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 3 6	CF ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 3 7	CF ₃	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 3 8	CF ₃	CH ₃	S	4-OCCH ₃	H	H
1 3 9	CF ₃	CH ₃	O	4-Cl	H	H

第 3 表

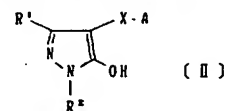


で表される化合物において

化合物 No.	R ¹	R ²	X	W _a	Z ¹	Z ²
1 5 0	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 5 1	CH ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 5 2	CH ₃	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 5 3	CH ₃	CH ₃	S	4-OCCH ₃	H	H
1 5 4	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	5-Cl	H
1 5 5	CH ₃	CH ₃	S	4-Cl	3-CH ₃	6-CH ₃
1 5 6	H	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 5 7	H	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 5 8	c-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 5 9	c-C ₃ H ₇	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 6 0	c-C ₃ H ₇	CH ₃	O	4-CH ₃	H	H
1 6 1	CF ₃	CH ₃	S	4-Cl	H	H
1 6 2	CF ₃	CH ₃	SO ₂	4-Cl	H	H
1 6 3	CF ₃	CH ₃	S	4-CH ₃	H	H
1 6 4	CF ₃	CH ₃	O	4-Cl	H	H

次に本発明化合物の製造法について説明する。

本発明化合物は、例えば一般式 (II)

(式中、R¹、R²、XおよびAは前記と同じ意味を表す。)

で示される置換5-ヒドロキシピラゾールと一般式 (III)



(式中、Lはハロゲン原子を表し、Bは前記と同じ意味を表す。)

で示されるハロゲン化複素環とを反応させることによって製造することができる。

上記反応に於いて、溶媒は必ずしも必要ではないが、用いられる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の炭化水素類、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトニトリル等の

ニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられる。

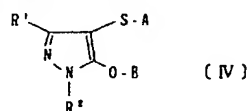
また必要に応じて有機塩基（ピリジン、トリエチルアミンなど）や無機塩基（炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなど）を加えてもよい。

上記反応に用いられる試剤の量は、一般式(II)で示される置換5-ヒドロキシピラゾール1当量に対して、ハロゲン化炭素量は1～5当量、好ましくは2～3当量の範囲である。

上記反応に於いて反応温度は任意にとりうるが通常、室温～200℃もしくは溶媒の沸点温度が好ましい。

反応終了後は通常の後処理を行なうことにより目的物を得ることができる。

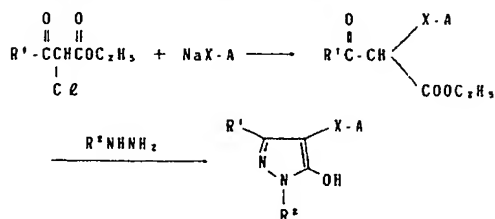
一般式(1)においてXがスルフィニル基、スルホニル基の場合は、一般式(IV)



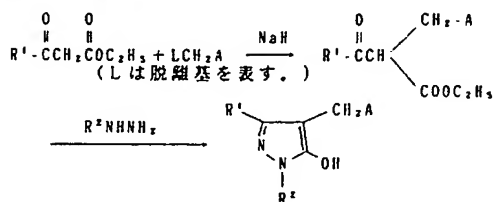
(式中、R¹、R²、AおよびBは前記と同じ意味を

本発明化合物の原料である上記一般式(II)で示される置換5-ヒドロキシピラゾールは例えば下記反応式に従って製造することができる。

① Xが硫黄原子または酸素原子の時



② XがCH₂の時



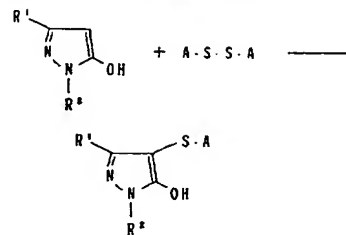
③ また、Xが硫黄原子の時、ケミカルアブストラクト50巻3416b(1956)に記載されている

及ぼす。

で示されるピラゾール誘導体を、酸化剤（例えば、過酸化水素水、メタクロロ過安息香酸等）と1当量、もしくは2当量反応させることによっても製造できる。

(以下、余白)

ような下記の方法でも製造できる。



次に、具体的な製造例のいくつかを示す。

製造例1 (化合物No.4の合成)

1,3-ジメチル-4-(4-クロロフェニルチオ)-5-ヒドロキシピラゾール2.5gおよび2-ブロモピリジン4.8gを加え、バス温140℃にて2.5時間加熱攪拌した。空冷後酢酸エチル60mlを加え、攪拌した後、不溶分を濾別した。濾液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフイー(展開液：クロロホルム：酢酸エチル=4:1)で精製することにより、1,3-ジメチル-4-

特開平3-141276(6)

-(4-クロロフェニルチオ)-5-(2-ビリジロキシ)ピラゾール2.0gを得た。油状物

製造例2(化合物No.6の合成)

1,3-ジメチル-4-(4-クロロフェニルチオ)-5-(2-ビリジロキシ)ピラゾール1gをジクロロメタン20mlに溶解した。室温でメタクロロ過安息香酸1.1gを加え、15時間攪拌した。クロロホルム30mlを加え、炭酸水素ナトリウム水溶液30mlで2回有機層を洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して粗組成物1.1gを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:クロロホルム:酢酸エチル=4:1)で精製することにより、1,3-ジメチル-4-(4-クロロフェニルスルホニル)-5-(2-ビリジロキシ)ピラゾール0.6gを得た。(ガラス状)

製造例3(化合物No.103の合成)

1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール6.0gに4,4'-ジクロロジフェニルジスルフィド8.8gを加えて加熱すると、80℃位で溶解し一様な

透明溶液となった。この溶液を150℃で2時間反応させた。放冷後酢酸エチル80mlを加えて、不溶物を濾別し、濾液を濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィー(展開液:クロロホルム:酢酸エチル=2:1)で精製することにより、1-メチル-4-(4-クロロフェニルチオ)-5-ヒドロキシピラゾール2.5gを白色結晶として得た。

次に、1-メチル-4-(4-クロロフェニルチオ)-5-ヒドロキシピラゾール0.7gおよび2-クロロピリミジン1.0gを加え、バス温130℃にて3時間加熱攪拌した。空冷後酢酸エチル60mlを加え、不溶物を濾別した。濾液を濃縮後シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:クロロホルム:酢酸エチル=2:1)で精製することにより、1-メチル-4-(4-クロロフェニルチオ)-5-(2-ビリジロキシ)ピラゾール0.6gを得た。油状物 $n_D^{20.0}=1.6202$

製造例1から製造例3に示したいずれかの方法に準じて製造した化合物の物性を次の第4表に示す。また本発明化合物のNMRデータについて第5表に示す。

第4表

化合物No.	物性	化合物No.	物性
1	$n_D^{20.0}$ 1.6080	69	m.p. 100.0-102.0℃
2	m.p. 99.0-102.0℃	70	m.p. 90.0-91.0℃
3	m.p. 107.0-110.0℃	72	油状物
4	油状物	76	m.p. 84.0-85.0℃
6	ガラス状	90	m.p. 115.5-116.5℃
7	$n_D^{20.0}$ 1.6020	92	ガラス状
8	$n_D^{20.0}$ 1.5785	93	油状物
9	$n_D^{20.0}$ 1.6069	95	m.p. 159.0-161.0℃
13	m.p. 107.0-109.0℃	100	油状物
18	m.p. 129.0-130.0℃	101	油状物
22	油状物	102	油状物
25	$n_D^{20.0}$ 1.6211	103	$n_D^{20.0}$ 1.6202
31	m.p. 123.0-124.0℃	106	m.p. 110.0-112.0℃
36	$n_D^{20.0}$ 1.6055	110	油状物
46	油状物	118	m.p. 140.2-141.8℃
59	m.p. 93.0-95.0℃	123	$n_D^{20.0}$ 1.6072
66	m.p. 124.0-126.0℃	129	ガラス状
67	m.p. 119.0-122.0℃	150	油状物
68	m.p. 122.0-124.0℃		

(以下、余白)

第5表

化合物No.	溶媒	δ (ppm)	(標準物質TMS)
4	CDCl ₃	2.21(s, 3H), 3.71(s, 3H), 6.80-8.15(m, 8H)	
6	CDCl ₃	2.42(s, 3H), 3.60(s, 3H), 7.00-8.10(m, 8H)	
22	CDCl ₃	2.11(s, 3H), 3.69(s, 3H), 6.80-8.25(m, 8H)	
46	CDCl ₃	1.40(t, 3H, J=7Hz), 4.01(q, 2H, J=7Hz), 6.70-8.35(m, 8H), 7.48(s, 1H)	
72	CDCl ₃	2.12(s, 3H), 2.20(s, 3H), 3.60(s, 3H), 6.50-7.20(m, 6H), 7.39(t, 1H, J=8Hz)	
92	CDCl ₃	2.42(s, 6H), 3.60(s, 3H), 6.90(s, 1H), 7.41(d, 2H, J=8Hz), 7.89(d, 2H, J=8Hz)	
93	CDCl ₃	2.20(s, 3H), 3.70(s, 3H), 3.81(s, 6H), 5.78(s, 1H), 7.03(s, 4H)	
100	CDCl ₃	2.16(s, 3H), 3.62(s, 3H), 7.00-7.70(m, 5H), 8.63(d, 2H, J=5Hz)	
101	CDCl ₃	2.42(s, 3H), 3.66(s, 3H), 7.21(t, 1H, J=5Hz), 7.44(d, 2H, J=9Hz), 7.88(d, 2H, J=9Hz), 8.63(d, 2H, J=5Hz)	

第 5 表 (続き)

化合物No.	溶媒	δ (ppm) (標準物質TMS)
102	CDCl_3	2.10(s, 3H), 3.52(s, 5H), 6.90(s, 4H), 6.91(t, 1H, J=5Hz), 8.30(d, 2H, J=5Hz)
110	CDCl_3	1.40(t, 3H, J=7Hz), 4.04(q, 2H, J=7Hz), 6.96(s, 4H), 6.95(t, 1H, J=5Hz), 7.51(s, 1H), 8.31(d, 2H, J=5Hz)
129	CDCl_3	0.70-1.10(m, 4H), 1.70-2.15(m, 1H), 3.63(s, 3H), 6.96(t, 1H, J=5Hz), 6.98(s, 3H), 8.32(d, 2H, J=5Hz)
150	CDCl_3	2.19(s, 3H), 3.66(s, 3H), 6.79(d, 2H, J=9Hz), 7.02(d, 2H, J=9Hz), 7.76(dd, 1H, J=3and 1Hz), 8.13(d, 1H, J=3Hz), 8.34(d, 1H, J=1Hz)

(以下、余白)

本発明化合物を農薬用殺菌剤として使用するにあたっては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ベントナント、珪藻土等の固体担体あるいは水、アルコール類（メタノール、エタノール等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、塩素化炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類（酢酸エチル等）、酸アミド類（ジメチルホルムアミド等）などの液体担体と混用して適用することができ、所望により乳化剤、分散剤、懸濁剤、浸透剤、展着剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、粉剤、粒剤、フロアブル剤等任意の剤型にて実用に供することができる。また、必要に応じて製剤または散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、植物生長調節剤、共力剤などと混合施用してもよい。本発明化合物の施用量は適用場面、施用時期、施用方法、対象病害、栽培作物等により差異はあるが一般には有効成分量としてヘクタール当たり0.005～50kg程度が適当である。

次に本発明化合物を有効成分とする殺菌剤の製剤例を示すがこれらのみに限定されるものではない。

なお、以下の製剤例において「部」は重量部を意味する。

製剤例1 乳 剤

本発明化合物	----- 20 部
キシレン	----- 55 部
N, N-ジメチルホルムアミド	----- 20 部
ソルボール2680	----- 5 部
(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学工業株式会社商品名)	

以上を均一に混合して乳剤とする。使用に際しては上記乳剤を50～20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.005～50kgになるように散布する。

(以下、余白)

製剤例2 水和剤

本発明化合物	----- 25 部
ジークライトPFP	----- 66 部
(カオリナイトとセリサイトの混合物 ：ジークライト工業株式会社商品名)	
ソルボール5039	----- 4 部
(アニオン性界面活性剤 ：東邦化学工業株式会社商品名)	

カーブレックス#80	----- 3 部
(ホワイターカーボン：塩野義製薬株式会社商品名)	
リグニンスルホン酸カルシウム	----- 2 部

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

使用に際しては上記水和剤を50～20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.005～50kgになるように散布する。

製剤例3 油 剤

本発明化合物	----- 10 部
メチルセルソルブ	----- 90 部

以上を均一に混合して油剤とする。使用に際して上記油剤を有効成分量がヘクタール当たり0.005～50kgになるように散布する。

製剤例4 粉 剤

本発明化合物	3.0部
カーブレックス#80	0.5部
(ホホワイトカーボン：塩野義製薬特許商品名)	
クレー	95部
リン酸ジイソプロピル	1.5部
以上を均一に混合粉碎して粉剤とする。使用に際して上記粉剤を有効成分量がヘクタール当たり0.005～50kgになるように散布する。	

製剤例5 粒 剤

本発明化合物	5部
ベントナイト	54部
タルク	40部
リグニンスルホン酸カルシウム	1部
以上を均一に混合粉碎して少量の水を加えて攪拌混合し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤とする。使用に際して上記粒剤を有効成分量がヘクタール当たり0.005～50kgになるように散布する。	

製剤例6 フロアブル剤

本発明化合物	25部
ソルボール3353	10部
(非イオン性界面活性剤：東邦化学工業特許商品名)	
ルノックス1000C	0.5部
(陰イオン界面活性剤：東邦化学工業特許商品名)	
1%ゼンサンガム水溶液	20部
(天然高分子)	
水	44.5部

有効成分(本発明化合物)を除く上記の成分を均一に溶解し、ついで本発明化合物を加えよく攪拌した後、サンドミルにて湿式粉碎してフロアブル剤を得る。使用に際しては、上記フロアブル剤を50～20000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.005～50kgになるように散布する。

(以下、余白)

次に、本発明化合物によって防除できる植物病害としては、イネのいもち病(*Pyricularia oryzae*)、ごま葉枯病(*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病(*Rhizoctonia solani*)、ムギ類のうどんこ病(*Erysiphe graminis f.sp.hordei f.sp.tritici*)、斑葉病(*Pyrenophora graminea*)、網斑病(*Pyrenophora teres*)、赤かび病(*Gibberella zeae*)、さび病(*Puccinia striiformis*, *P. graminis*, *P.recondita*, *P.hordei*)、雪腐病(*Typhula sp.*, *Micronectriella nivais*)、裸黒穂病(*Ustilago tritici*, *U.nuda*)、アイスボット(*Pseudocercospora herpotrichoides*)、雲形病(*Rhynchosporium secalis*)、葉枯病(*Septoria tritici*)、ふ枯病(*Leptosphaeria nodorum*)、カンキツの黒点病(*Diaporthe citri*)、そうか病(*Elsinoe fawcettii*)、果実腐敗病(*Penicillium digitatum*, *P.italicum*)、リンゴのモニリア病(*Sclerotinia mali*)、腐らん病(*Valsa mali*)、うどんこ病(*Podosphaera leucotricha*)、斑点落葉病(*Alternaria mali*)、黒星病(*Venturia*

inaequalis)、ナシの黒星病(*Venturia nashicola*)、黒斑病(*Alternaria kikuchiana*)、赤星病(*Gymnosporangium haraeaeum*)、モモの灰星病(*Sclerotinia cinerea*)、黒星病(*Cladosporium carpophilum*)、フオモプシス腐敗病(*Phomopsis sp.*)、ブドウの黒とう病(*Elsinoe ampelina*)、晩腐病(*Glomerella cingulata*)、うどんこ病(*Uncinula necator*)、さび病(*Phakopsora ampelopsidis*)、カキの炭そ病(*Gloeosporium kaki*)、落葉病(*Cercospora kaki*, *Mycosphaerella nawae*)、ウリ類の炭そ病(*Colletotrichum lagenarium*)、うどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*)、つる枯病(*Mycosphaerella melonis*)、トマトの輪紋病(*Alternaria solani*)、葉かび病(*Cladosporium fulvum*)、ナスの褐紋病(*Phomopsis vexans*)、うどんこ病(*Erysiphe cichoracearum*)、アブラナ科野菜の黒斑病(*Alternaria japonica*)、白斑病(*Cercospora brassicae*)、ネギのさび病(*Puccinia allii*)、ダイズの紫斑病(*Cercospora kikuchii*)、黒とう病(*Elsinoe*

特開平3-141276(9)

glycines)、黒点病(Diaporthe phaseololum)、インゲンの炭そ病(Colletotrichum lindemuthianum)、ラッカセイの黒炭病(Mycosphaerella personatum)、褐斑病(Cercospora arachidicola)、エンドウのうどんこ病(Erysiphe pisi)、ジャガイモの夏疫病(Alternaria solani)、イチゴのうどんこ病(Sphaerotheca humuli)、チャの綱もち病(Exobasidium reticulatum)、白星病(Elsinoe leucospila)、タバコの赤星病(Alternaria longipes)、うどんこ病(Erysiphe cichoracearum)、炭そ病(Colletotrichum tabacum)、テンサイの褐斑病(Cercospora beticola)、バラの黒星病(Diplocarpon rosae)、うどんこ病(Sphaerotheca pannosa)、キクの褐斑病(Septoria chrysanthemi-indici)、白さび病(Puccinia horiana)、種々の作物の灰色かび病(Botrytis cinerea)、菌核病(Sclerotinia sclerotiorum)等が挙げられる。

試験例2 オオムギうどんこ病防除効果試験

直径5cmのポットで育成した3葉期のオオムギ(品種:埼玉閏取)に、本発明化合物乳剤を水で希釈して500ppmに調製した薬液をスプレーガンを用いポット当たり15ml散布した。散布翌日オオムギうどんこ病菌(Erysiphe graminis f.sp. hordei)を接種した。

その後、ポットを温室におき、接種6日後に形成された病斑面積の接種葉に占める割合を測定し下記の式に従い防除価を算出した。

$$\text{防除価} = \left[1 - \frac{\text{処理区病斑面積率}}{\text{無処理区病斑面積率}} \right] \times 100$$

その結果、以下の化合物が防除価100を示した。

本発明化合物No.1, No.4, No.7, No.9, No.25。

(以下、余白)

本発明化合物の有用性について、以下の試験例において具体的に説明する。但し、これらのみに限定されるものではない。

試験例1 キュウリうどんこ病防除効果試験

直径7cmのポットで育成した1.5葉期のキュウリ(品種:相模半白)に、本発明化合物乳剤を水で希釈して500ppmに調製した薬液を、スプレーガンを用いポット当たり20ml散布した。散布翌日キュウリうどんこ病菌(Sphaerotheca fuliginea)の胞子懸濁液(150倍で視野に25個の胞子)を噴霧し接種した。

その後、ポットを温室に置き接種10日後に形成された病斑面積の接種葉に占める割合を測定し、下記の式に従い防除価を算出した。

$$\text{防除価} = \left[1 - \frac{\text{処理区病斑面積率}}{\text{無処理区病斑面積率}} \right] \times 100$$

その結果以下の化合物が防除価100を示した。
本発明化合物No.1, No.4, No.6, No.7, No.9,

No.102, No.150。

試験例3 灰色かび病防除効果試験

直径7cmのポットで育成した2~3葉期のトマト(品種:福寿)に、本発明化合物乳剤を水で希釈して500ppmに調製した薬液をスプレーガンを用いポット当たり20ml散布した。

散布翌日トマト灰色かび病菌(Botrytis cinerea)の胞子懸濁液(1.0%グルコース、2.5%酵母エキス含有、×150・40個/視野)を噴霧し、温度25℃、湿度95%以上の接種箱に5日間置き、その後形成された病斑が接種葉に占める割合を測定し、下記の式に従い、防除価を算出した。

$$\text{防除価} = \left[1 - \frac{\text{処理区病斑面積率}}{\text{無処理区病斑面積率}} \right] \times 100$$

その結果、以下の化合物が防除価100を示した。

本発明化合物No.4, No.7, No.9,

(以下、余白)

試験例4 イネ紋枯病防除効果試験

直径5cmのポットで育成した3~4葉期のイネ（品種：日本晴）に、本発明化合物乳剤を水で希釈して500ppmに調製した薬液を5ml株元灌注した直後、同一ポットにポット当たり15ml散布した。

処理3日後に紋枯病（*Rhizoctonia solani*）汚染初穀を株元に置き接種した。

その後ポットを、温度28℃、湿度95%以上の接種箱に置き、接種5日後に形成された病斑の地極よりの高さを測定し下記の式に従い防除値を算出した。

$$\text{防除値} = \left[1 - \frac{\text{処理区病斑高}}{\text{無処理区病斑高}} \right] \times 100$$

その結果以下の化合物が防除値100を示した。

本発明化合物No.1, No.3, No.4, No.6, No.7,

No.8, No.9, No.59。

（以下、余白）

試験例5 キュウリうどんこ病防除効果試験

（比較効果試験）

本発明化合物および対照化合物の薬液濃度を50ppmとしたこと以外は試験例1に準じて行った。結果を第6表に示す。

試験例6 イネ紋枯病防除効果試験

（比較効果試験）

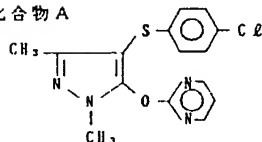
本発明化合物および対照化合物の薬液濃度を50ppmとしたこと以外は試験例4に準じて行った。結果を第6表に示す。

第6表（比較効果試験結果）

化合物No	防除値	
	（キュウリうどんこ病）	（イネ紋枯病）
No.4	100	100
No.7	100	100
No.9	98	100
* 対照化合物A	60	50
* 対照化合物B	30	30
* 対照化合物C	0	0

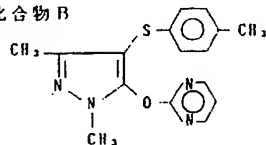
（以下、余白）

* 対照化合物A



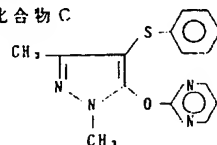
（特開平1-125379号公報において公知の化合物）

* 対照化合物B



（特開平1-125379号公報において公知の化合物）

* 対照化合物C



（特開平1-125379号公報において公知の化合物）

特許出願人 日産化学工業株式会社

特開平3-141276(11)

第1頁の続き

⑦発明者	西久保	正雄	埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470	日産化学工業株式会社 社生物科学研究所内
⑦発明者	大宅	博司	埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470	日産化学工業株式会社 社生物科学研究所内
⑦発明者	伊藤	忠	埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470	日産化学工業株式会社 社生物科学研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)